

碳纳米管强韧化二硅化钼复合材料

张 勇, 袁建辉, 张幸红, 任南琪

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 利用机械合金化(MA)方法合成 MoSi_2 纳米先驱粉体, 并对碳纳米管(CNT)进行超声分散, 将 MoSi_2 和CNT湿法球磨混合后, 采用热压烧结方法制备了CNT/ MoSi_2 复合材料。结果表明, Mo-Si 粉末按原子比1:2混合, 以转速510 r/min球磨24 h得到杂质含量较低的 MoSi_2 纳米粉体。烧结后材料的相组成分析结果显示, 不含CNT的 MoSi_2 材料主要为 MoSi_2 相, 同时含有少量 Mo_5Si_3 ; 添加CNT后, 复合材料中新增了少量的SiC, Mo_5Si_3 的含量也比非增强 MoSi_2 中高。CNT/ MoSi_2 复合材料强度和韧性较纯 MoSi_2 材料均有提高, 含2.5%(质量分数, 下同)CNT复合材料的抗弯强度提高了72%, 添加1%CNT复合材料的断裂韧性提高了43%。对CNT/ MoSi_2 复合材料显微结构分析发现, CNT细化材料晶粒, CNT的拔出, CNT使裂纹偏转、分支和桥联等机制综合作用提高了复合材料的韧性。细晶强化和弥散强化作用提高了材料强度。

关键词: 二硅化钼; 碳纳米管; 机械合金化

中图法分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2007)S1-0751-04

1 引 言

提高第2代航空气体涡轮发动机的使用温度是提高其性能和效率的有效途径, 因此, 需要新材料来突破现有镍基超合金使用温度的限制^[1]。 MoSi_2 基复合材料满足许多高温应用的条件, 其熔点高达2030℃, 密度较镍基超合金降低30%^[2], 且由于氧化时在表面形成致密的 SiO_2 氧化膜, 阻止了进一步氧化, 其使用温度可高达1700℃^[3]。但由于其具有室温韧性低和高温抗蠕变性能差^[4]等本质缺陷, 有必要通过适当的强韧化手段来改善其室温韧性和高温强度。

碳纳米管以其轻质、极大的长径比和极高的轴向强度, 成为一种优良的纳米增强相, 其抗拉强度和弹性模量分别高达200 GPa和1 TPa^[5]。且在氩气气氛或真空条件下, 碳纳米管可在2700 K高温下稳定存在^[5,6]。在碳纳米管复合材料的研究工作中, 大部分研究者将注意力集中于碳纳米管增强高分子基体材料上^[7,8], 涉及到陶瓷基体的文献很少。因此, 本实验采用碳纳米管来改善 MoSi_2 的力学性能, 制备出一种新型复合材料。

2 实验方法

实验用原材料Mo, Si元素粉末来自上海寿长实业

发展有限公司, 纯度均在99%以上, Mo粉平均粒径在5 μm以下, Si粉平均粒径在20~50 μm之间。碳纳米管来自深圳市纳米港有限公司, 纯度95%以上, 直径小于10 nm, 长径比大于100。由于商业购买的Mo-Si粉末与碳纳米管尺寸差别较大, 且多存在棱角, 形状不规则, 对烧结后材料强度、密度均产生不利影响。所以本实验选用机械合金化方法以期能降低烧结温度、防止晶粒长大, 提高材料性能。

Mo-Si粉末按原子比1:2混合, 选用WC磨球, 加酒精做过程控制剂装入球磨罐中, 罐内抽真空后充氩气, 考察球罐转速和球磨时间对合成 MoSi_2 粉体的影响, 得出合理工艺。以十二烷基硫酸钠为分散剂, 采用超声分散法, 将CNT均匀分散于乙醇溶液中, 降低CNT的团聚现象。将CNT和 MoSi_2 混合粉末从室温以15℃/min升温至800℃, 从700℃开始缓慢加压, 在800℃保温脱氧1 h, 再以较高升温速率20℃/min升温至1400℃, 同时压力升至30 MPa, 保温保压45 min, 随炉冷却至室温, 制得了CNT/ MoSi_2 复合材料。作为对比用材料, 在同样条件下制备了纯 MoSi_2 试样。

用三点弯曲法测定反应合成材料的抗弯强度。试样为矩形截面的长棒状, 尺寸为3 mm×4 mm×36 mm。采用单边切口梁法(即SENB法)测试断裂韧性, 试样尺寸为2 mm×4 mm×22 mm, 受拉面中心部位

收稿日期: 2007-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50572017)及新世纪优秀人才计划基金(NCET-05-0345)资助

作者简介: 张 勇, 男, 1970年生, 副教授, 哈尔滨工业大学市政环境与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86402382, E-mail: zhangxh@hit.edu.cn

开一切口, 深度为 2 mm, 宽为 0.2 mm, 试样跨距为 16 mm。机械合金化过程中的合金化产物的形成过程、相的变化, 以及烧结后材料的相组成采用日本理学电机 D/max-rB 型 X 射线衍射仪进行分析, 扫描速度为 10°/min, 加速电压为 40 kV, 电流为 50 mA, 采用铜靶, K_{α} 射线。在 HITACHIS-4700 扫描电镜上观察原始粉末显微组织、材料表面二次电子形貌像以及压痕扩展路径。

3 结果与讨论

3.1 Mo-Si 粉末的机械合金化

研究表明, 磨球的撞击能量越高, 机械合金化的效果越好。因此, 采用不同转速球磨, 对机械合金化的结果影响很大。图 1 是 Mo-Si 粉末在球磨时间相同时不同转速下的 XRD 图谱。可见, 与转速 430 r/min 比较, 转速为 510 r/min 时生成粉末的 MoSi_2 衍射峰显著增强, 最强峰由单质 Mo 峰变为 MoSi_2 衍射峰, 且各种非晶态物质峰不明显, MoSi_2 结晶良好。说明转速从 430 r/min 提高到 510 r/min 机械合金化的效率大大提高。

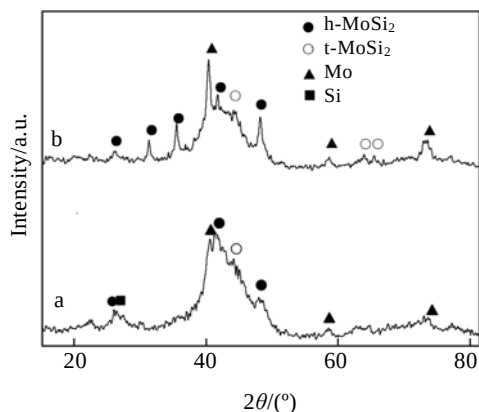


图 1 Mo-Si 粉末不同转速球磨 48 h 后 XRD 相分析

Fig.1 XRD patterns of Mo-Si powder by ball-milling at different rotate speed: (a) 430 r/min and (b) 510 r/min

图 2 为 Mo-Si 粉末在 510 r/min 球磨不同时间后的 XRD 图谱。可以看出, 球磨 12 h, 衍射图谱中最强峰已经是 MoSi_2 衍射峰, 同时还存在单质 Mo 的衍射峰。说明此时机械合金化反应已经发生, 但反应未进行完全 (见图 2a)。随着球磨时间的延长, 最强峰 MoSi_2 衍射峰逐渐增强, 同时单质 Mo 的衍射峰减弱。从 24 h~28 h 每隔 1 h 球磨后粉末的 XRD 图谱中可以看出, 在此时间段内, 粉末衍射曲线并无多大变化, 说明此时生成的产物相对较稳定。同时, 从图中还可看出, 随时间延长, 杂质 WC 的衍射峰也逐渐增强。48 h 球磨后, MoSi_2 衍射峰最强, 但 WC 的衍射峰也相当显著 (见图 2g)。

综合考虑机械合金化反应进行程度和杂质含量随时间变化的规律, 选择合适的球磨时间为 24 h, 此时, 机械合金化反应进行较完全, 同时杂质含量相对较少。且合金化后的粉末在烧结过程中还可进一步反应生成 MoSi_2 化合物。

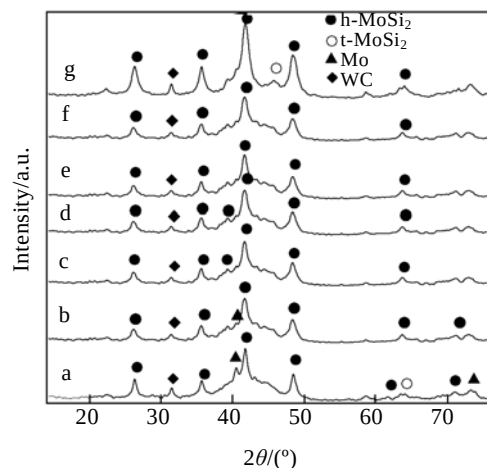


图 2 Mo-Si 粉末在转速 510 r/min 不同球磨时间的 XRD 相分析

Fig.2 XRD patterns of Mo-Si powder by ball-milling with different time at rotation speed of 510 r/min: (a) 12 h, (b) 24 h, (c) 25 h, (d) 26 h, (e) 27 h, (f) 28 h, and (g) 48 h

3.2 CNTs- MoSi_2 复合材料的制备

图 3 是不同 CNT 含量的复合粉体烧结后材料的 XRD 图谱 (其中 MS, MSC1, MSC2.5 和 MSC4 分别代表 CNT 含量为 0, 1%, 2.5% 和 4% 的 MoSi_2 基复合材料, 下同)。不含 CNT 材料主要组成相是 MoSi_2 , 同时含有少量的 Mo_5Si_3 (见图 3a); 添加 CNT 后, 根据谱图的衍射峰相对强度, CNT/ MoSi_2 复合材料中 MoSi_2 的晶粒比纯 MoSi_2 的细, 且复合材料组织中新增加了少量的 SiC, Mo_5Si_3 的含量也比非增强 MoSi_2 中的多 (见图 3b~图 3d), 其原因主要是: 碳纳米管中含有活性较大的纳米碳粒, 该碳粒的加入起到了两个作用: 一是与 MoSi_2 反应生成 Mo_5Si_3 和 SiC, 其中 Mo_5Si_3 熔点 2180℃, 高温抗蠕变性能优异, SiC 是典型的陶瓷增强相。二是脱氧使材料中的 SiO_2 玻璃相转化成 SiC 和 CO, 从而使材料中的有害缺陷减少, 提高复合材料的力学性能, 特别是高温力学性能^[9]。

图 4 是 MS 和 MSC1 的表面 SEM 形貌。可以看出, 加入 CNT 的复合材料晶粒尺寸与未增强 MoSi_2 材料相比, 明显细化, 颗粒呈等轴状, 结晶状态良好。纯 MoSi_2 材料晶粒平均粒径在 3 μm 左右 (见图 4a); 而添加 1% CNT 的复合材料平均粒径在 1 μm 左右 (见图 4b), 说明 CNT 能有效抑制烧结过程中的晶粒长大。从图中

还可看出, 纯 MoSi_2 材料颗粒团聚现象较严重, 而复合材料颗粒分布均匀, 这将显著改善材料力学性能。由于 MoSi_2 基复合材料是通过粉末热压烧结的方法制备, 试样不能达到完全致密, 存在气孔和孔隙(见图 4a 中的黑色孔状物), 黑色发亮相为 SiO_2 玻璃相, 并且多数分布在晶界。图 4b 中可见到有别于其它晶粒的小颗粒, 颜色稍亮的是 Mo_5Si_3 颗粒, 该相的存在对复合材料高温性能有利。

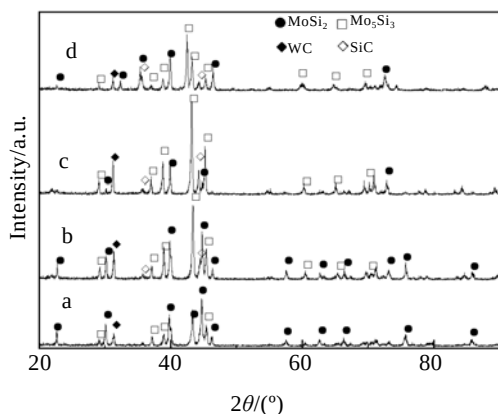


图 3 不同 CNT 含量复合粉体烧结后材料的 XRD 相分析
Fig.3 XRD patterns of sintered ball-milled Mo-Si powder with different CNT content: (a) MS, (b) MSC1, (c) MSC2.5, and (d) MSC4

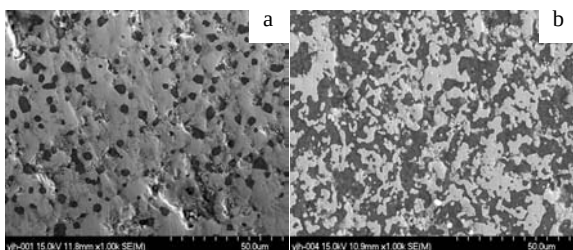


图 4 不同含量的 CNTs 的 CNTs- MoSi_2 复合材料的表面形貌
Fig.4 Morphology of CNTs- MoSi_2 composite with different CNTs content: (a) MS and (b) MSC1

图 5 和图 6 列出了 CNT/ MoSi_2 复合材料抗弯强度和断裂韧性与 CNT 含量的变化关系。可以看出, 添加 CNT 后, 复合材料的抗弯强度和断裂韧性较纯 MoSi_2 都有较大提高。MSC2.5 的抗弯强度达到 404.93 MPa 比纯 MoSi_2 的 234.73 MPa 提高了 72%; MSC1 的断裂韧性达到 $3.96 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 比纯 MoSi_2 的 $2.76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高了 43%。说明 CNT 的加入对 MoSi_2 材料抗弯强度和断裂韧性的提高有显著作用。

图 7 是 CNTs- MoSi_2 复合材料裂纹扩展情况。其

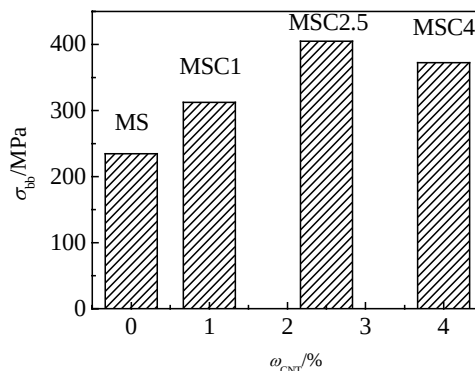


图 5 CNT/ MoSi_2 复合材料抗弯强度与 CNT 含量的关系
Fig.5 The relationship between σ_{bb} and CNT content

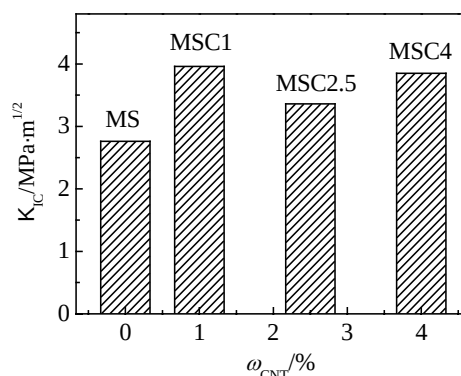


图 6 CNT/ MoSi_2 复合材料断裂韧性与 CNT 含量的关系
Fig.6 The relationship between K_{IC} and CNT content

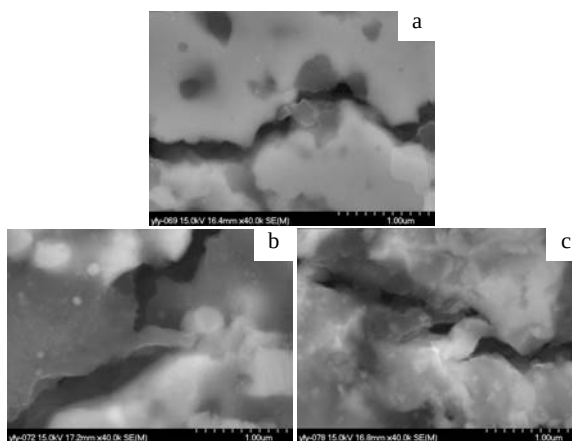


图 7 CNTs- MoSi_2 复合材料的裂纹扩展路径
Fig.7 Crack propagation route of prepared CNTs- MoSi_2 composite: (a) crack deflexion, (b) CNTs pull-out, and (c) CNTs bridging

中主要包括裂纹偏转、CNTs 拔出和 CNTs 桥联。(1) 裂纹偏转: 由于碳纳米管与 MoSi_2 基体之间热膨胀系数的差异, 在基体与碳纳米管之间产生热应力, 在该应力作用下, 裂纹将沿着碳纳米管偏转(见图 7a)。(2) CNT 拔出: 由于碳纳米管相对于碳纳米管与 MoSi_2 之

间的界面具有较高横向断裂韧性,破坏时,碳纳米管不发生断裂,而是被拔出(见图 7b),增韧效果就来自于碳纳米管拔出时所需的额外功。(3) 裂纹桥接:裂纹尖端尾部存在一碳纳米管-基体界面解离区,在此区域内,碳纳米管把裂纹桥接起来并在裂纹表面产生闭合应力,阻止裂纹扩展,从而产生增韧补强作用,如图 7c 所示。

4 结 论

将 Mo-Si 粉末按原子比 1:2 混合,以酒精作为过程控制剂,在氩气保护气氛下进行机械合金化,转速 510 r/min,球磨 24 h 得到杂质含量较低的 MoSi_2 纳米粉体,为降低烧结温度,发挥 CNT 强韧化效果奠定了基础。

烧结后材料的 XRD 分析结果显示,不含 CNT 的 MoSi_2 材料主要为 MoSi_2 相,同时含有少量的 Mo_5Si_3 ;添加 CNT 后,复合材料组织中新增加了少量的 SiC, Mo_5Si_3 的含量也比非增强 MoSi_2 中高, Mo_5Si_3 颗粒细小,且分布均匀,有利于复合材料高温性能。

CNT/ MoSi_2 复合材料强度和韧性较纯 MoSi_2 材料均有提高,其中含 2.5% CNT 复合材料的抗弯强度提高了 72%,添加 1% CNT 复合材料的断裂韧性提高了 43%。CNT 细化材料晶粒, CNT 的拔出, CNT 使裂纹

偏转、分支和桥联等机制综合作用提高了材料韧性。细晶强化和弥散强化提高了材料强度。

参考文献 References

- [1] Fu Hengzhi(傅恒志). *Aerospace Materials and Technology*(航空材料学报)[J], 1998, 18(4): 52
- [2] Zhang Yonggong(张永刚), Han Yafang(韩雅芳), Chen Gaoliang(陈国良) *et al. Intermetallic Compounds Structure*(金属间化合物结构材料)[J], Beijing: National Defence Press, 2001: 904
- [3] John J Petrovic. *Materials Science and Engineering*[J], 1995, A192~193: 31
- [4] Vasudevan A K, Petrovic J J. *Materials Science and Engineering*[J], 1992, A155: 1
- [5] Kroto H W, Heath J R, O'brien S C *et al. Nature*[J], 1985, 318: 162
- [6] Heer W A, Ugrate D. *Chem Phys Lett*[J], 1993, 207: 480
- [7] Lourie O, Wanger H D. *Composite Sci and Tech*[J], 1999, 59: 975
- [8] Dalton A, Stephan O, Coleman J *et al. J Phys Chem B*[J], 2000, 104: 10012
- [9] Cook J, Khan A, Lee E *et al. Mater Sci Eng*[J], 1992, A155: 183

MoSi_2 Inter-Metallic Composites Reinforced and Toughened by CNTs

Zhang Yong, Yuan Jianhui, Zhang Xinghong, Ren Nanqi

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In this paper, MoSi_2 -based ceramics reinforced by CNTs was fabricated and its phase composition, microstructure and mechanical properties were studied. Firstly MoSi_2 powder was synthesized by mechanical alloying method though milling at 510 r/min rotation speed for 24 h with Mo and Si powder mixed by an atom ratio of 1:2. Then CNTs and MoSi_2 raw powder were milled and hot pressed. XRD analysis results show that the material without CNT was mainly composed of MoSi_2 and a little Mo_5Si_3 , however in the composite doped with CNTs, a small quantity of SiC appeared and the amount of Mo_5Si_3 was increased. Its microstructure shows that the SiC and Mo_5Si_3 had fine grain sizes and distributed evenly. The results of mechanical tests showed that the addition of CNT can greatly improve the strength and toughness of the composite.

Key words: CNTs; MoSi_2 ; mechanical alloying

Biography: Zhang Yong, Candidate for Ph. D., School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-8640382, E-mail: zhangxh@hit.edu.cn